NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. V. AUGER,

CHEF DE TRAVAUX A L'INSTITUT DE CHIMIE APPLIQUÉE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES,
ANCIEN MAITRE DE CONFÉRENCES A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX,
LAURÉAT DE L'INSTITUT.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.
1908

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. V. AUGER.

CHIMIE INORGANIQUE.

Après avoir débuté par des travaux de Chimie organique, la nature de mes occupations m'a porté, depuis plusieurs années, à effectuer aussi des recherches en Chimie minérale. C'est ainsi que j'ai décrit plusieurs pigments verts appartenant à une nouvelle famille de sels, les manganimanganates alcalino-terreux, et dont le principal, déjà connu depuis longtemps sous le nom de *Vert de Cassel,* était décrit par erreur comme un manganate basique de baryum.

L'étude du phosphore m'a permis d'obtenir l'acide pyrophosphoreux, recherché vainement jusqu'ici par divers savants.

J'ai commencé à étudier, après l'arsenic colloïdal, les solutions rouges obtenues par dissolution du phosphore blanc dans les alcoolates, et tout fait prévoir que ce métalloïde se comporte comme l'arsenic.

On admettait jusqu'ici l'analogie presque complète des acides phosphorique et arsénique; l'étude de ce dernier m'a montré qu'il fallait rayer, de la liste des hydrates arséniques, les acides métarsénique, pyroarsénique et même l'acide arsénique normal dont on avait trop légèrement admis l'existence en se basant sur des analogies qui n'existent pas en réalité.

J'ai découvert, en étudiant la réduction des composés arsénieux, une nouvelle modification de l'arsenic, l'arsenic colloïdal, stable en solution aqueuse alcaline. C'est, jusqu'ici, l'exemple le plus net d'un métalloïde en solution colloïdale, car le soufre ne fournit que des solutions peu stables et d'une étude difficile.

Enfin, il m'a été possible, par l'étude des curieuses propriétés du phosphate cuivreux, de donner une théorie, qui semble définitive, de la formation du verre d'aventurine au cuivre. Il est fort probable que les résultats obtenus pour l'aventurine pourront être utiles dans l'étude des verres à l'or.

I. — Décomposition spontanée de l'hydrure de cuivre.

(En commun avec M. Béhal.)

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II, p. 786.)

De l'hydrure de cuivre, maintenu dans le vide dans un dessiccateur, sur l'acide sulfurique, s'est spontanément décomposé avec violence, projetant le couvercle et se transformant en cuivre métallique.

II. — Préparation du chlorure de thionyle.

(En commun avec M. Béhal.)

(*Bulletin de la Société chimique*, t. L, p. 594.)

Nous modifions avantageusement la méthode de Michaelis en faisant passer, audessous de 0°, l'anhydride sulfurique sur le bichlorure de soufre. Le rendement en chlorure de thionyle est supérieur au poids de chlorure de soufre employé.

Cette méthode a été dans la suite l'objet de plusieurs brevets en Allemagne, après que les industriels lui eurent fait subir des modifications de détail.

III. — Sur les phosphates manganiques.

(*Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 94.)

On avait, en vain jusqu'ici, essayé d'isoler un sel pur de la masse violette, soluble dans l'eau et qui s'obtient par dissolution du bioxyde de manganèse dans l'acide phosphorique chauffé vers 200°. Je suis parvenu à isoler de cette solution violette un sel $Mn^4P^6O^{21}, 14H^2O$ que j'ai démontré être un pyrophosphate. Je donne enfin un procédé facile pour préparer le métaphosphate de manganèse, couleur fleur de pêcher, préparé par Gmelin.

IV. — Sur l'acide pyrophosphoreux.

(*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 814.)

Tous les essais tentés jusqu'ici pour obtenir l'acide pyrophosphoreux avaient échoué. On avait, en particulier, essayé de l'obtenir en partant des pyrophosphites, ou en faisant réagir le trichlorure de phosphore sur l'acide phosphoreux; cette dernière réaction avait été étudiée sans résultat par Kraut, par Gautier et dernièrement par A. Besson. Mes expériences ont montré que ce procédé, manié avec précaution et en évitant d'élever la température au-dessus de 30° environ, était susceptible de donner le produit cherché, l'acide

$$\begin{matrix} & \diagup OH \\ PH & -OH \\ & \rangle O \\ PH & -OH \\ & \diagdown OH \end{matrix}\ .$$

Ce corps est cristallisé, incolore, et fond à 38°.

Il se décompose d'ailleurs facilement vers 140°, et son instabilité est encore plus grande en présence de trichlorure de phosphore. Il donne alors, comme l'a trouvé Besson, un oxyde jaune de phosphore, P^2O.

J'ai constaté que, sous l'influence de l'eau, l'acide pyrophosphoreux était immédiatement hydrolysé, ce qui rend impossible son existence en solution aqueuse.

V. — Sur l'anhydride arsénique et ses hydrates.

(*Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 1059.)

On admettait jusqu'ici, sur la foi des travaux de Buchholtz, Geuther, Kopp et Joly, que l'anhydride arsénique formait avec l'eau une série d'hydrates correspondant à ceux de l'acide phosphorique. Un examen approfondi de ces hydrates a montré que ces chimistes, se laissant guider par des considérations théoriques et par les travaux de leurs devanciers, avaient soit analysé des mélanges (Kopp), soit admis une formule erronée par suite d'une analyse incomplète (Joly). Il résulte de ce travail : 1° que l'acide arsénique normal AsO^4H^3, admis par Kopp et Joly, n'existe pas; 2° que le travail de Kopp sur les acides pyroarsénique $As^2O^7H^4$ et méta-arsénique AsO^3H a porté sur des mélanges et que ces hydrates n'existent pas plus que l'acide normal.

Il ne reste donc plus comme hydrates définis que les composés

$$(AsO^4H^3)^2H^2O \quad \text{et} \quad As^4O^{13}H^6;$$

le premier de ces hydrates seul ayant son analogue et isomorphe dans l'hydrate phosphorique $(PO^4H^3)^2H^2O$.

L'étude de l'anhydride arsénique m'a montré que ce corps, formé déjà vers 180°, par déshydratation des composés cités plus haut, est stable jusqu'à 450°, mais qu'il n'est pas possible de l'obtenir, comme le pensaient Karsten et Kopp, à l'état fondu. Les produits obtenus au rouge par ces auteurs étaient extrêmement impurs et sont des mélanges qui contiennent jusqu'à 45 pour 100 d'anhydride arsénieux.

VI. — Sur les manganimanganates alcalino-terreux.

(En commun avec M. Billy.)

(*Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 1059.)

Cette nouvelle classe de corps comprend des sels qui possèdent la formule générale

$$\begin{matrix} MnO^2 \langle ^{OMe - OH}_{O} \rangle Me \\ MnO \langle ^{O}_{OMe - OH} \end{matrix}$$

Me représentant un métal alcalino-terreux, Ca, Ba ou Sr.

Un composé appartenant à cette famille, le sel de baryum, est depuis longtemps connu à l'état impur sous le nom de *Vert de Cassel*. Mais il avait été considéré jusqu'ici, par les chimistes, comme un *manganate basique de baryum* avec la formule $MnO^4Ba, 2BaO$. Le dosage de l'oxygène actif contenu dans ce sel a permis de prouver qu'il n'était nullement un manganate, mais bien formé par l'association d'une molécule d'acide manganeux et d'une molécule d'acide manganique, le rapport de l'oxygène actif au manganèse étant exactement $\frac{O^3}{Mn^2}$ et non $\frac{O^4}{Mn^2}$. La formation de ce sel vert peut d'ailleurs être effectuée, comme nous l'avons montré, par chauffage du manganate normal avec la baryte, avec dégagement d'oxygène.

Au sujet de la préparation du manganimanganate de chaux que Frommherz et Edwards avaient en vain cherché à obtenir, parce qu'ils essayaient de le produire à des températures auxquelles il ne saurait exister, nous avons indiqué l'emploi d'un bain fusible formé d'un mélange de nitrates alcalins. Ce bain, qui fond à très basse température, 131°, est formé de 2^{mol} $LiAzO^3$ et 3^{mol} $KAzO^3$. En employant le mélange

$$2LiAzO^3, 3KAzO^3, 1NaAzO^3,$$

le bain fond alors à 127°. A ces basses températures, le permanganate de potasse

se dissout dans ces mélanges sans décomposition; on peut alors le faire réagir sur la chaux vive et obtenir le manganimanganate de chaux.

Le manganimanganate de strontiane est préparé de même, comme aussi par voie humide : une solution de strontiane versée dans une solution alcaline de manganate de potasse produit immédiatement un précipité vert, tandis que la solution devient violette; il y a eu formation simultanée de manganimanganate de strontiane d'une part et de permanganate de potassium d'autre part.

La réaction des manganates alcalins est ainsi totalement différente avec les sels de chaux, de baryte et de strontiane. Un sel de chaux versé dans une solution alcaline de manganate ne produit qu'un dépôt de chaux mélangée de bioxyde de manganèse, pendant que la solution restante, perdant son alcali, se transforme en permanganate; un sel de strontiane donne un précipité vert pur de manganimanganate pendant que la solution devient rose; enfin les sels de baryum décolorent la solution et précipitent du manganate de baryum, violet noir.

Enfin l'analogie de la lithine avec les alcalino-terreux est mise en relief par ce fait que nous sommes parvenus à préparer un manganimanganate de lithine vert, insoluble, ayant absolument l'aspect des manganimanganates alcalino-terreux.

Quant au manganate de lithine, il existe en solution, mais il a été impossible de l'isoler, celle-ci se dissociant à la dessiccation en un mélange de bioxyde de manganèse et de permanganate de lithium.

Décomposition du sulfate de cuivre par l'alcool méthylique.

(*Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1272.)

De Forcrand a remarqué que le sulfate de cuivre anhydre est susceptible de se combiner à l'alcool méthylique en donnant un sel $CuSO^4, CH^3OH$. Mais il est à noter que cette réaction est accompagnée d'une autre, peu sensible en opérant avec peu d'alcool, mais prédominante en présence d'un excès de ce solvant. C'est la formation d'un sel basique, par suite de l'enlèvement d'une partie de l'acide qui donne avec l'alcool méthylique de l'acide méthylsulfovinique. Ainsi, en agitant pendant un jour ou deux le mélange des deux corps, en renouvelant de temps en temps l'alcool, on arrive à obtenir un composé cristallisé en lamelles bleu verdâtre, possédant la formule $(CuSO^4)^2CuO, 4CH^3OH$. On l'obtient de même en dissolvant le sulfate de cuivre cristallisé dans un grand excès d'alcool méthylique anhydre et en soumettant la liqueur à l'ébullition. Il est à noter que, si l'eau bouillante dissocie le sulfate de cuivre en donnant un peu de sel basique $6CuO, 2SO^3, 5H^2O$, cette action est beaucoup moins énergique que celle de l'alcool méthylique, probablement par suite de la formation d'éther-acide. Les

sulfates de nickel et de cobalt, placés dans les mêmes conditions, ne semblent pas attaqués. Le sulfate de zinc donne lieu à la formation d'une faible quantité de sel basique. D'autre part, en faisant varier la nature de l'alcool, on s'aperçoit que le pouvoir dissociant disparaît pour ainsi dire avec les alcools supérieurs. L'alcool éthylique, soumis à l'ébullition avec le sulfate de cuivre, le dissocie à peine, et les alcools propylique, butylique, etc., n'exercent aucune espèce d'action. L'alcool méthylique garde donc encore ici son caractère particulier de tête de série, qui le rapproche, d'après de nombreuses réactions, plus du type eau que du type alcool.

Sur le phosphate cuivreux et sur la théorie de la formation du verre d'aventurine.

(*Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 199 et p. 422.)

Le cuivre se dissout facilement dans l'acide phosphorique à une température assez élevée pour que celui-ci soit passé à l'état d'acide pyrophosphorique mélangé d'acide méta. La solution obtenue est jaune, très oxydable à l'air, et possède la curieuse propriété de se scinder par refroidissement en cuivre métallique cristallisé et en phosphate cuivrique. On peut écrire cette réaction, qui se passe en présence d'un excès d'acide phosphorique, suivant $2PO^3Cu = (PO^3)^2Cu + Cu$. L'analyse de la masse, qui peut contenir jusqu'à 10 pour 100 de cuivre, confirme cette réaction, car on trouve exactement autant de métal précipité que de métal dissous. Le produit obtenu possède tous les caractères extérieurs du verre d'aventurine : même couleur jaune foncé, mêmes cristaux de métal, avec les mêmes formes cristallines.

On peut même pousser la comparaison plus loin : le verre d'aventurine fondu, projeté dans l'eau, se solidifie sans laisser déposer de métal ; celui-ci ne réapparaît que par un chauffage subséquent. De même, le phosphate cuivreux, formé vers 450° et projeté par gouttelettes dans le chlorure de méthyle, fournit un produit jaune miel, solide, transparent, et qui ne laisse déposer du cuivre métallique qu'au bout de quelques jours, à froid, ou immédiatement par chauffage jusqu'au ramollissement de la masse. On est ainsi conduit à penser que l'aventurine est formée dans les mêmes conditions : dans le verre en fusion, qui contient du silicate cuivrique, on introduit de la limaille de fer qui fait passer ce sel à l'état cuivreux. Stable au rouge, ce silicate est scindé pendant le refroidissement en silicate cuivrique et cuivre cristallisé. La preuve en a été fournie par une analyse d'un échantillon d'aventurine. Ce verre, pulvérisé et soumis à l'action du nitrate d'argent alcoolique, a cédé son cuivre métallique, qui est passé à l'état de nitrate, sans que le cuivre silicaté ait été attaqué. En dosant d'une part le métal libre et d'autre part le métal silicaté, on a trouvé que la quantité de celui-ci, qui était à

l'état de sel cuivrique, dépassait légèrement la quantité de cuivre métallique. Cette vérification des conséquences de la théorie de la formation de l'aventurine met hors de doute l'hypothèse de la dissociation du silicate cuivreux par refroidissement. Cette étude sera continuée par des recherches, actuellement en cours, sur la stabilité de différents sels cuivreux de la série des acides organiques.

Sur l'arsenic colloïdal.

(*Comptes rendus*, t. CXLV, p. 718.)

Les solutions de chlorure d'arsenic sont très facilement réduites par l'acide hypophosphoreux en donnant de l'arsenic amorphe brun, très pur, insoluble dans les alcalis. Si, au lieu d'opérer en présence d'eau, on effectue la même réaction en présence d'alcool et à basse température, on voit se déposer une masse rouge brique, amorphe, qui peut être facilement lavée à l'alcool froid et séchée dans le vide. A l'analyse, cette substance fournit des chiffres qui varient entre 60 et 66 pour 100 d'arsenic, et 0,2 à 0,6 pour 100 de phosphore. Le reste est formé d'eau et d'alcool. Employé soit à l'état humide, soit quelques jours seulement après sa dessiccation, ce produit se montre entièrement soluble dans les alcalis, soude, potasse, ammoniaque, fournissant une liqueur fortement colorée en brun rouge parfaitement transparente, mais louche par réflexion.

On peut en précipiter l'arsenic par un excès de soude, et remettre celui-ci en solution en enlevant l'alcali surnageant, et en le remplaçant par de l'eau pure. La solution peut être ainsi amenée à ne plus contenir que de l'arsenic, des traces de phosphore et de l'alcali en excès. On a analysé celle-ci en déterminant l'arsenic qu'elle contient, d'une part par iodométrie, d'autre part en pesant l'arséniate ammoniacomagnésien. On trouve ainsi que l'arsenic qu'elle contient doit être considéré comme y étant à l'état métallique colloïdal, maintenu en solution par l'alcali.

L'arsenic colloïdal est très stable dans ces conditions : on peut soumettre sa solution à une ébullition prolongée sans qu'il se produise de précipité. L'air l'oxyde, et le métalloïde passe à l'état d'arsénite. Les acides, les sels précipitent un gel qui ne se dissout plus dans les alcalis.

Des essais exécutés avec le phosphore blanc, en solution dans l'alcool absolu, montrent que ce métalloïde se comporte exactement comme l'arsenic. On peut en obtenir des solutions alcalines fortement colorées en rouge et stables en présence d'alcool absolu. L'étude analytique de cette solution rouge est rendue bien plus difficile que celle de l'arsenic par suite de son extrême instabilité en présence d'eau : aussi cette étude n'est-elle pas encore terminée.

CHIMIE ORGANIQUE.

La majeure partie des travaux que j'ai effectués appartient à la Chimie organique. Après avoir débuté par l'étude des produits de condensation de l'aldéhyde et de l'acide heptyliques sur la diméthylaniline, j'ai travaillé plus spécialement les acides bibasiques, et en particulier l'acide succinique ainsi que l'acide malonique et ses homologues.

J'ai, pour le premier de ces acides, souligné la ressemblance profonde qui existe entre lui et l'acide orthophtalique, en démontrant la dissymétrie de son chlorure et son analogie complète avec le chlorure de phtalyle. Dans le groupe malonique, et en commun avec M. Béhal, nous avons préparé les chlorures purs de ces acides et étudié une série considérable de cétones, dicétones, cétones acides et dicétones hydrophtaliques d'un type tout nouveau.

L'étude des thioacides m'a fourni plusieurs représentants de cette famille, entre autres les sels de l'acide thioformique et de l'acide thiooxalique, premiers termes inconnus des séries mono- et bibasiques.

Enfin je me suis attaché à l'étude des dérivés organiques des métalloïdes trivalents : phosphore, arsenic, antimoine.

Dans cet ordre de recherches, je suis parvenu à trouver trois nouvelles méthodes de préparation des dérivés phosphiniques, qui permettent d'obtenir ces substances plus commodément que par la méthode d'Hofmann.

Pour l'arsenic, j'ai décrit une réaction générale qui permet d'obtenir systématiquement tous les acides mono- et dialcoylés des arsines, ainsi que les oxydes d'arsine avec un, deux ou trois radicaux différents. C'est ainsi que j'ai pu effectuer, pour la première fois, la synthèse régulière de l'acide cacodylique.

Par l'étude systématique de l'action de l'arsenic amorphe sur les dérivés iodés alcoylés, je suis parvenu à donner une méthode générale qui permet, en partant d'un produit halogéné simple ou mixte CH^3I, CH^3IX, CHIXY (X et Y représentant des halogènes quelconques), d'obtenir les dérivés des types méthylarsinique ou cacodylique substitués

$$CH^2X.AsO^3H^2, \quad (CH^2X)^2AsO^2H, \quad CHXYAsO^3H^2, \quad (CHXY)^2AsO^2H.$$

J'ai déjà publié les premiers résultats de ce travail, et étudié la stabilité des types d'acides obtenus. Cette comparaison sera fructueuse en résultats, tant au

point de vue de l'étude de l'influence des halogènes sur la stabilité de la chaîne :C — As; que pour la comparaison qui pourra être faite des acides arsiniques substitués avec les acides gras.

Comme les composés $CHIX^2$ et CHIXY n'étaient pas connus, j'en ai étudié la préparation et j'ai décrit déjà trois de ces produits.

Il semblait, d'après Crafts, que l'anhydride arsénieux, différant en cela des autres anhydrides d'acides, n'était pas susceptible de fournir directement des éthers avec les alcools; j'ai prouvé qu'il était susceptible d'agir en ce sens, et que les résultats négatifs de Crafts provenaient de ce que l'action était excessivement bornée par suite de l'hydrolyse provenant de la réaction inverse. En empêchant celle-ci de se produire, par élimination systématique de l'eau formée, l'éthérification arrive pratiquement à être totale.

Enfin j'ai décrit, pour l'antimoine, le premier dérivé monoalcoylstibié.

Ces dernières recherches, trop récentes, n'ont pas encore fourni tout ce qu'on doit attendre des méthodes employées, et pourront être considérablement étendues et remplir les cadres, encore très incomplets, de cette série de dérivés organiques.

I. — ÉTUDE SUR LES ACIDES SUCCINIQUE ET PHTALIQUE.

Contribution à l'étude des acides bibasiques.

(*Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 323.)

Après avoir longtemps cru que le chlorure de phtalyle possédait la formule symétrique $C^6H^4\langle{}^{COCl}_{COCl}$ on dut, pour tenir compte de l'ensemble de ses réactions, l'envisager comme un produit dissymétrique et répondant au schéma

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C = Cl^2 \\ \rangle O \\ C = O \end{matrix} \right. .$$

L'étude du chlorure de succinyle m'a permis de tirer la conclusion que la formule symétrique $\begin{matrix} CH^2 - COCl \\ | \\ CH^2 - COCl \end{matrix}$ qu'on lui attribuait n'était pas exacte et qu'on devait l'envisager comme un analogue du chlorure de phtalyle, avec la formule $\begin{matrix} CH^2 - C = Cl^2 \\ | \quad\quad \rangle O \\ CH^2 - C = O \end{matrix}$.

Deux sortes de réactions m'ont permis de tirer cette conclusion :

1° Le chlorure de succinyle, traité par le benzène en présence du chlorure d'aluminium, fournit, en même temps qu'une petite quantité du composé

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CO-CH^2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ C^6H^5-CO-CH^2 \end{array},$$

une grande quantité d'une *lactone* $\begin{array}{l} CH^2-C=(C^6H^5)^2 \\ | \quad\quad\quad \rangle O \\ CH^2-CO \end{array}$ provenant de la substitution de deux restes phényle aux deux atomes de chlore reliés au même atome de carbone;

2° L'ammoniaque, agissant à basse température sur le chlorure de succinyle, donne naissance à une *succinamide dissymétrique* $\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad / AzH^2 \\ CH^2-C-AzH^2 \\ | \quad\quad\quad \rangle O \\ CH^2-CO \end{array}$ complètement différente, par ses propriétés physiques et chimiques, de la succinamide ordinaire.

Il restait encore un point obscur à élucider. M. Kuhara avait obtenu, en traitant le chlorure de phtalyle par l'ammoniaque, de la phtalimide symétrique; ce fait était en contradiction avec la formule dissymétrique du chlorure.

En reprenant ses expériences j'ai constaté que, lorsqu'on opère avec précaution, à basse température, on obtient un *isomère dissymétrique de la phtalamide*, facilement transformable en phtalimide symétrique. L'erreur de Kuhara provenait de ce que ce dernier produit s'était transformé en composé symétrique pendant les manipulations à température élevée qu'il lui faisait subir.

Il y avait donc analogie complète entre les chlorures de succinyle et de phtalyle.

Contribution à l'étude des chlorures d'acides bibasiques.

(*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXII, p. 289.)

Ce Mémoire reproduit *in extenso* la thèse de doctorat soutenue par moi le 7 juillet 1890. Il contient, outre les parties déjà publiées au *Bulletin de la Société chimique* :

1° L'étude de l'*anhydride thiosuccinique*, sa préparation par distillation de l'acide succinique avec le pentasulfure de phosphore, et par l'action du chlorure de succi-

nyle sur le sulfure de sodium, l'établissement de sa formule dissymétrique

$$\begin{array}{l} CH^2-CS \\ | \quad\quad > O \\ CH^2-CO \end{array}$$

et la description de ses *hydrazides;*

2° La préparation et l'étude des *hydrazides succiniques;* l'anhydride succinique formant d'abord un hydrazide dissymétrique qui, par distillation, passe au type symétrique plus stable;

3° La condensation du chlorure de glutaryle avec le benzène et le chlorure d'aluminium, fournissant une *dicétone* du type symétrique

$$C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CH^2.CO.C^6H^5,$$

ce qui permet d'attribuer au chlorure de glutaryle la formule normale; il s'est formé en même temps, dans cette réaction, de l'*acide benzoylbutanoïque;*

4° La préparation du *chlorure de sébacyle,* que j'ai pu distiller dans le vide et avec lequel j'ai préparé l'*anhydride sébacique*. Ce chlorure, condensé avec le benzène en présence du chlorure d'aluminium, s'est comporté normalement et a fourni le dibenzoyloctane et l'acide benzoylnonanoïque.

Dans ce travail d'ensemble, je classe les acides bibasiques par familles naturelles, non pas d'après le nombre de leurs atomes de carbone, mais d'après la position respective de leurs carboxyles, position qui influe sur les propriétés chimiques de chacune de ces familles.

Préparation de l'acide monochloracétique et du chlorure d'acétyle, au moyen des chlorures de soufre.

(En commun avec M. Béhal.)

(*Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. II, 1889, p. 144.)

Si l'on fait passer un courant de chlore dans un mélange de chlorure de soufre et d'acide acétique chauffé à 100°, ce gaz est rapidement absorbé. Il se forme, en même temps qu'une trace de chlorure d'acétyle et des quantités variables d'anhydride acétique, une quantité considérable d'acide acétique monochloré qu'on isole d'autant plus facilement qu'il n'est pas accompagné de produits supérieurs de chloruration. Cette préparation a été appliquée industriellement.

Le chlore étant absorbé à froid par le chlorure de soufre et formant un tétrachlorure, nous avons pensé que celui-ci pouvait réagir suivant

$$2CH^3COOH + SCl^4 = SO^2 + 2CH^3COCl + 2HCl.$$

C'est en effet ce qui a lieu, et l'on obtient dans ces conditions, et avec d'excellents

rendements, du chlorure d'acétyle. Le produit brut distillé, contenant encore un peu de produit sulfuré, est purifié par agitation avec de la poudre de cuivre et distille alors absolument pur.

II. — SUR LES DÉRIVÉS DE CHLORURES D'ACIDES DU GROUPE MALONIQUE.

(En commun avec M. Béhal.)

Préparation du chlorure de malonyle pur.

(*Bulletin de la Société chimique*, t. L, p. 594.)

Après avoir constaté que le perchlorure de phosphore réagit sur l'acide malonique en fournissant un chlorure d'acide qu'il est impossible de séparer de l'oxychlorure de phosphore, nous avons recherché une nouvelle méthode pour obtenir le chlorure de malonyle pur. Le chlorure de thionyle, employé par nous pour la première fois dans ce genre de réactions, fournit, avec départ de SO^2, le chlorure cherché, suivant

$$CH^2(CO^2H)^2 + 2SOCl^2 = 2SO^2 + 2HCl + CH^2(COCl)^2.$$

Cette réaction, appliquée aux acides méthyl- et éthylmaloniques, a fourni les chlorures correspondants à l'état pur.

Il est à noter que les acides du groupe succinique réagissent aussi sur le chlorure de thionyle, mais ne fournissent que les anhydrides.

Action du chlorure de zinc-méthyle sur le chlorure de malonyle.

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II, p. 641.)

Nous avons observé la formation d'acétylacétone suivant

$$ClOC.CH^2.COCl + Zn(CH^3)^2 = CH^3 - CO - CH^2 - CO.CH^3 + ZnCl^2.$$

Sur quelques β-dicétones symétriques de la série aromatique.

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. IX, p. 562 et 696.)

Les chlorures de malonyle, méthylmalonyle et éthylmalonyle réagissent, en pré-

sence de chlorure d'aluminium, sur les carbures aromatiques en donnant les dicétones aromatiques correspondantes, suivant

$$R - CH(COCl)^2 + 2R' = R' - OC.CHR.COR' + 2HCl.$$

Nous avons ainsi obtenu successivement : le *dibenzoylméthane*, le *ditoluylméthane*, le *diéthobenzoylméthane*, le *diorthoxyloylméthane*, le *dimétaxyloylméthane*, le *diparaxyloylméthane* et le *diparamésitoylméthane*. Toutes ces dicétones se scindent en présence des alcalis, suivants

$$R'.OC.CHR.COR' + NaOH = R'.OC.CHR + NaO^2CR',$$

en fournissant, d'une part, une cétone simple et, d'autre part, un acide aromatique.

C'est ainsi que nous avons obtenu et décrit : le *paraacétyltoluène*, le *paraacétyléthylbenzène*, l'*acétylorthoxylène*, l'*acétylmétaxylène*, l'*acétylparaxylène*, l'*acétylmésitylène*, l'*acétylcymène*, les α- et β-*acétylnaphtalène*, les acides *éthylmésitoylacétique* et *butyrylméthylphénylacétique*.

Action du chlorure d'éthylmalonyle sur l'éthylbenzène en présence du chlorure d'aluminium.

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. VI, p. 129, 210 et 402.)

Dans cette réaction il se forme, en même temps que la dicétone attendue, un composé particulier à fonction acide et fournissant des sels colorés en rouge. Nous avons noté en même temps qu'un groupement éthyle, détaché du noyau d'une partie de l'éthylbenzène, formait, avec une autre partie du carbure, du diéthylbenzène. Cette formation a lieu même en présence de glace.

Constitution du diéthylbenzène.

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. III, p. 244.)

Le diéthylbenzène, formé dans les conditions énoncées dans la Note précédente, est un dérivé méta, comme nous l'a prouvé l'étude de son produit d'oxydation, l'acide isophtalique, dont nous avons préparé l'éther méthylique pour compléter l'identification.

Sur une nouvelle classe de dicétones.

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. VI, p. 122 et 210;
Comptes rendus, t. CIX, p. 970.)

Nous avons étudié à fond les acides à sels rouges qui se forment avec les carbures aromatiques à chaîne grasse.

Notre étude a porté plus spécialement sur le composé obtenu avec le métaxylène. En nous basant sur ses propriétés et sur la formule de ses produits de dédoublement, nous avons été conduits à lui attribuer la constitution

```
    CH  CH²
   //\  /\
 HC   C    CO
 |    ||   |
 HC   C    CH.C²H⁵
   \\/ \  /
    C   CO
    |
    CH³
```

ce qui en fait une hydrométanaphtoquinone. Ce composé est en effet dicétonique, puisqu'il fournit une dioxime; de plus, son sel sodique réagit sur les iodures alcoylés en fournissant des dérivés qui ne sont plus solubles dans les alcalis, ce qui prouve que l'hydrogène acide placé entre deux carboxyles a été remplacé par le groupe alcoylé. Les produits de l'hydrolyse obtenus au moyen de l'eau de baryte, à 150°, sont les *acides méthylpentylonebenzoïque*

$$CH^3.C^6H^3 \begin{cases} CH^2.CO.C^3H^7 \\ CO^2H \end{cases}$$

et *méthylbutyrylphénylacétique*

$$CH^3.C^6H^3 \begin{cases} CH^2.CO^2H \\ CO.C^3H^7 \end{cases},$$

correspondant aux deux ruptures possibles de la chaîne à l'endroit des groupes cétoniques. Les deux acides cétoniques obtenus ici fournissent, à l'oxydation, le même acide bibasique, l'*acide méthylhomophtalique*

$$CH^3.C^6H^3 \begin{cases} CH^2.CO^2H \\ CO^2H \end{cases}.$$

Ces réactions, appliquées aux autres carbures benzéniques métasubstitués, per-

mettent donc d'obtenir toute une série de tétrahydrométanaphtoquinones, de cétones acides et d'homologues de l'acide homophtalique.

Obtention d'acides β-cétoniques de la série aromatique.

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. VI, p. 211 et 355.)

Lorsqu'on fait réagir le chlorure de malonyle, en présence du chlorure d'aluminium, sur les carbures aromatiques employés en quantité limitée, nous avons observé qu'il se forme, au lieu de dicétone, des acides β-cétoniques. Ils proviennent vraisemblablement d'un chlorure d'acide β-cétonique d'abord formé par l'action d'un seul des deux groupements — COCl du chlorure d'acide. C'est ainsi qu'avec le mésitylène nous avons obtenu l'acide $(CH^3)^3 \equiv C^6H^2.CO.CH^2.CO^2H$.

Fait assez remarquable, cet acide ne se décompose pas même à 100°, tandis que tous les corps de ce type, connus jusqu'ici, ne sont réellement stables qu'à l'état de sels ou d'éthers.

III. — ÉTUDE SUR LES THIOACIDES.

Formation de la trithioformaldéhyde.

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. XIX, p. 131.)

Au cours de la préparation de l'acide formique pur au moyen du formiate de plomb et de l'hydrogène sulfuré, j'ai eu en mains le produit cristallisé sulfuré fusible à 216° que Wöhler et Limpricht ont pris pour l'acide thioformique. Ce composé est, en réalité, de la trithioformaldéhyde, avec laquelle je l'ai identifié. J'ai constaté que la distillation sèche du formiate de plomb donne naissance à de notables quantités d'aldéhyde formique.

L'action ultérieure de l'hydrogène sulfuré sur ce composé explique facilement la formation du trithiométhanol.

Sur l'acide thioformique.

(*Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 798.)

Le premier terme de la série des thioacides gras restait encore à trouver. La recherche des meilleurs procédés de préparation de cette substance fait le sujet de ce travail.

Le pentasulfure de phosphore ne réagit pas sur l'acide formique, mais le méta-thiophosphate de sodium agit énergiquement avec production d'une petite quantité d'acide thioformique HC.OSH qui distille, mélangé d'acide formique d'où on n'a pu le séparer.

Une seconde méthode m'a donné de meilleurs résultats; le formiate de phényle, que j'ai le premier préparé à l'état pur, étant saponifié par le sulfhydrate de sodium en solution dans l'alcool absolu, fournit du thioformiate de sodium pur. Ce sel, décomposé par l'acide formique, fournit de l'acide thioformique en petite quantité; celui-ci se polymérise d'ailleurs très rapidement en dégageant de l'hydrogène sulfuré. Il est probable que l'acide thioformique pur ne saurait subsister au delà de quelques instants.

Contribution à l'étude des thioacides.

(En commun avec M. Billy.)

(*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 555.)

Ce travail d'ensemble a été fait dans le but d'examiner quels sont les produits de l'action du sulfhydrate de sodium sur les composés de divers types possédant le radical acide RCO.

Nos recherches ont porté jusqu'ici sur les éthers phénoliques $RCOOC^6H^5$, les éthers-sels $R.CO^2$.Alcoyle, les amides et les thioamides $RCOAzH^2$ et $RCSAzH^2$, les acétates d'oximes $CH^3COAz = CRR'$; enfin, les acétylphénylhydrazines.

Les éthers-sels se sont toujours saponifiés en fournissant, d'une part, le sel de l'acide et, de l'autre, un mercaptan.

L'acétate de l'oxime de l'aldéhyde benzoïque devait fournir normalement, soit le thioacétate de sodium, soit une thioxime, suivant

$$C^6H^5CH = Az - OCOCH^3 + NaHS = \begin{cases} (1)\ C^6H^5CH = AzOH + CH^3COSNa \\ \text{ou} \\ (2)\ C^6H^5CH = AzSH + CH^3CO^2Na. \end{cases}$$

Il a fourni, en réalité, de l'amide thiobenzoïque provenant d'une migration moléculaire de la thioxime

$$C^6H^5CH = Az.SH \rightarrow C^6H^5.CSAzH^2.$$

L'acétophénone-oxime acétylée a fourni, sous l'action de la solution alcoolique de sulfhydrate de sodium, de l'éther acétique en régénérant l'oxime.

Enfin, nous décrivons de nouveaux thioacides obtenus par la méthode de

Kékulé : *acides thiomyristique, thiopalmitique* et *thiomalonique*. Le *thioxalate de sodium*, préparé de même, ne nous a pas fourni d'acide thioxalique, mais des produits complexes de condensation.

IV. — DIVERS.

Préparation des acides mono- et dibromosucciniques.

(*Bulletin de la Société chimique*, t. L, p. 594 et 658.)

Le chlorure de succinyle, traité par le brome, en vase ouvert, au réfrigérant ascendant, fournit facilement, à des températures variant de 95° à 120°, les acides mono- et dibromés.

Nouveau mode de préparation du glycocolle.

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. XIX, p. 994.)

Le rendement obtenu par la méthode classique de Kraut atteint généralement 30 pour 100 de la théorie ; il se forme, en effet, beaucoup de produits secondaires provenant d'une substitution plus complète de l'hydrogène du groupe aminé par le résidu acétique CH^2CO^2H. Pour éviter ces réactions accessoires, j'ai employé, au lieu d'ammoniaque, l'hexaméthylène-tétramine, qui, d'après les travaux de M. Delépine, fournit, avec les dérivés halogénés, exclusivement des amines primaires.

Il a été possible, par cette méthode, d'obtenir du glycocollate d'éthyle avec un rendement atteignant 80 pour 100. Il ne reste plus qu'à saponifier cet éther pour obtenir le glycocolle.

Nitration, en solution sulfurique, de l'α-naphtylamine et de l'acétyl-α-naphtylamine.

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. VII, p. 18.)

J'ai obtenu, en opérant avec un grand excès d'acide sulfurique et à basse température, avec l'α-naphtylamine, un dérivé mononitré identique à celui que Beilstein et Kuhlberg ont préparé par réduction partielle du dinitronaphtalène.

L'acétyl-α-naphtylamine, traitée dans les mêmes conditions, m'a fourni deux dérivés binitrés dont je n'ai pas encore éclairci la constitution.

Préparation de la vanilline à partir du méthyléne-eugénol.

(En commun avec M. DE BOISSIEU.)

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. XIII, p. 519.)

Le méthylène-eugénol, que nous avons obtenu par l'action de l'iodure de méthylène sur l'eugénate sodique, a été transformé en méthylène-isoeugénol, puis, par oxydation, en méthylène-vanilline. Cette dernière, laissée longtemps en contact avec l'acide bromhydrique saturé à 0°, a fourni de la vanilline. Cette préparation a été l'objet d'un brevet.

Sur les résines benzylènes.

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. XXI, p. 562.)

Tous les alcools primaires aromatiques sont susceptibles de fournir, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, des produits de déshydratation résineux, dont le premier terme type est $(C^6H^5.CH)^n$. J'ai constaté que ces substances sont des produits très condensés; la cryoscopie montre qu'ils sont formés de l'agglomération d'au moins 16^{mol} à 18^{mol}. Toutes ces résines, soumises à l'action du chlorure d'aluminium en présence du benzène, fournissent des composés du groupe du diphénylméthane. Exemple :

$$(C^6H^5.CH)^n + C^6H^6 = C^6H^6.CH^2.C^6H^5.$$

Les alcools secondaires aromatiques donnent des résines du même type; seuls les alcools tertiaires ne réagissent pas. Le chlorure de benzyle, traité en présence de benzène par l'acide sulfurique, fournit directement du diphénylméthane.

Sur l'éther oxyde du benzhydrol.

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. XXIII, p. 338.)

La formule de cette substance avait été fixée par Linnemann, puis par Friedel et Balsohn. Un travail ultérieur de Thörner et Zincke avait donné un démenti à la formule précédente. Au lieu de $\begin{matrix}(C^6H^5)^2 = C\langle^{H} \\ \rangle O \\ (C^6H^5)^2 = C\langle_{H}\end{matrix}$, il aurait fallu écrire ce composé $\begin{matrix}(C^6H^5)^2 = C\diagdown \\ \vert \rangle O \\ (C^6H^5)^2 = C\diagup\end{matrix}$ pour tenir compte du fait, trouvé par ces derniers, que cet éther-oxyde, chauffé avec le chlorure d'acétyle, fournit de la β-pinacoline phény-

lique. J'ai repris en détail les réactions de formation de cet oxyde, et l'action du chlorure d'acétyle, qui ne m'a fourni que de l'acétate et du chlorure de benzhydrol, sans aucune trace de β-pinacoline.

L'erreur de Thörner et Zincke provenait probablement de ce que le chlorure d'acétyle employé par eux contenait un peu de dérivé phosphoré; peut-être du trichlorure de phosphore. J'ai en effet observé que le chlorure d'acétyle commercial fournit, avec l'oxyde de benzhydrol, un dérivé phosphoré blanc, cristallin, à point de fusion élevé.

Sur un nouveau mode de préparation des nitrométhanes.

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. XXIII, p. 333.)

La réaction de formation de ces dérivés nitrés est

$$R.CH^2X.COONa + NO^2Na + H^2O = R.CH^2NO^2 + NaX + NaHCO^3.$$

La formation de nitrométhane avait été observée par Preibrisch en partant du monochloracétate de sodium. J'ai étendu cette réaction en employant les dérivés α bromés des acides gras. Elle fournit, avec des rendements de 50 pour 100 environ, les nitrométhanes contenant 1at de carbone de moins que l'acide correspondant. J'ai ainsi préparé les nitrométhanes jusqu'au terme en C^6. Avec un acide en C^5 dont l'atome de carbone bromé était relié à deux groupes alcoylés, une réaction toute différente s'est produite, et j'ai obtenu le pseudonitrol correspondant. Ainsi le bromure

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>CBr - CO^2H$$

a fourni le composé

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} NO^2 \\ NO \end{matrix}.$$

Dans toutes ces réactions, il se forme encore, par hydrolyse, l'α-oxyacide correspondant au dérivé bromé, dans la proportion, à peu près invariable, de 50 pour 100.

Introduction d'un groupe acylé dans les amines tertiaires possédant un noyau aromatique.

(*Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 229.)

Les amines du type $Aryl - N<\!\!\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}$, dans lesquelles R et R' représentent des

dérivés alcoylés gras ou aromatiques, sont susceptibles de réagir sur les chlorures acides, à haute température, vers 200°, et échangent un des radicaux R ou R' contre le résidu acyle R.CO. Le départ du radical s'effectue suivant la règle observée pour la décomposition des sels d'ammonium quaternaires, c'est-à-dire que c'est le plus lourd qui est enlevé sous forme de chlorure. L'application de cette réaction a été faite avec les chlorures d'acétyle et d'isovaléryle sur la diméthylaniline, la dibenzylaniline et l'éthylbenzylaniline.

J'ai observé, de plus, que la méthylation de l'isovalérylanilide, en présence d'alcoolate de sodium, par l'iodure de méthyle, ne s'effectue pas comme on devrait s'y attendre par suite de son analogie avec l'acétanilide. Cette question est actuellement à l'étude.

Sur l'acide acétyl-lactique.

(*Comptes rendus*, t. CXL, p. 938.)

Cet acide a été décrit par Wislicenus sous forme d'une huile épaisse incristallisable. Siegfried a isolé, par une autre méthode, un acide cristallisé, à point de fusion élevé, et qu'il a considéré aussi comme un acide acétyl-lactique.

J'ai, de mon côté, préparé cet acide par de nouvelles méthodes : 1° par l'action du lactate de calcium sur le chlorure d'acétyle; 2° par l'action de l'acide lactique sur le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique.

On obtient, par ces méthodes, un produit cristallisé dont la formule et les réactions sont celles d'un acide acétyl-lactique, mais qui n'est identique ni à celui de Wislicenus, ni à celui de Siegfried.

Après avoir repris le travail de Wislicenus, j'ai constaté que le produit obtenu n'était pas homogène; d'ailleurs, l'étude qu'en a faite ce savant est très incomplète. Siegfried, de son côté, n'a travaillé que sur de petites quantités de substance, de sorte qu'il est fort douteux que ces savants aient eu en main le produit cherché

$$CH^3-\underset{\substack{|\\O^2C.CH^3}}{CH}-CO^2H.$$

Action du cyanure de potassium aqueux sur les iodures et les sulfates alcoylés.

(*Comptes rendus*, t. CXLV, p. 1287.)

A la suite d'un travail de M. Guillemard sur l'action du cyanure de potassium solide sur ces dérivés alcoylés, il m'a semblé intéressant de voir si, en solution, ce sel réagirait suivant la forme de cyanure vrai ou d'isocyanure.

En le faisant réagir sur les iodures de méthyle ou d'éthyle, en présence d'eau

ou d'alcool, on obtient les nitriles vrais correspondants avec des rendements quantitatifs. Avec le sulfate diméthylique, il en est de même; la réaction se fait en deux phases :

1° A froid, suivant $(CH^3O)^2SO^2 + CNK = CH^3CN + CH^3 - O - SO^2 - OK$;

2° A 80°-103°, suivant $CH^3OSO^2OK + KCN = CH^3CN + SO^4K^2$.

Si l'on opère avec le sulfate de diéthyle, la réaction se passe quantitativement pour la première phase, mais la seconde, s'effectuant à 120° environ, donne des rendements moins forts et, en chauffant ainsi les sulfovinates aqueux avec le cyanure, on obtient seulement 67 pour 100 de propionitrile. Ce rendement est, en tous cas, bien supérieur à celui que fournit la distillation sèche des deux composés, comme on l'a toujours fait jusqu'ici, et qui, plus pénible à effectuer et donnant un produit moins pur, ne fournit que 55 pour 100 de nitrile.

Sur quelques nouveaux dérivés trihalogénés du méthane.

(*Comptes rendus*, t. CXLVI, p. .)

Chloroiodoforme $HCClI^2$. — On a d'abord cherché à obtenir ce composé en chauffant ensemble une solution méthyl-alcoolique d'iodoforme et du bichlorure de mercure. Mais il se fait une réaction assez complexe donnant naissance à du chlorure et de l'oxyde de méthyle ainsi qu'à du formiate de méthyle, suivant :

1° $HCI^3 + 3CH^3OH = (CH^3)^2O + HCO^2CH^3 + 3IH$;

2° $2IH + HgCl^2 = HgI^2 + 2HCl$;

3° $HCl + (CH^3)^2O = CH^3Cl + CH^3OH$.

Si l'on emploie seulement de l'iodoforme et de l'alcool, on obtient un mélange d'iodure de méthylène, d'iodure et de formiate de méthyle et beaucoup de CO^2. Les réactions sont alors :

1° Comme précédemment;

2° $IH + HCI^3 + H^2CI^2 + 2I$;

3° $I^2 + HCO^2CH^3 = CO^2 + CH^3I + IH$.

Il a été possible de vérifier directement cette dernière réaction en faisant réagir en tube scellé vers 150° du formiate de méthyle et de l'iode. Ne pouvant ainsi obtenir le chloroiodoforme, on s'est adressé à la distillation, dans le vide, d'un mélange d'iodoforme et de bichlorure de mercure. Le distillat, soumis au fractionnement, a fourni deux produits : l'un, déjà décrit, $HClCl^2$; l'autre, nouveau, CHI^2Cl, bouillant à 102° sous 42^{mm}, cristallisant à — 4° et de densité 3,17.

Iodobromoforme $HCBr^2I$. — Ce composé nouveau a été obtenu, comme le précédent, par distillation sèche d'un mélange de bromure de mercure et d'iodoforme.

Il fond à 22°, 5 et bout à 100° sous 50mm. Il cristallise en lamelles jaunes, d'odeur agréable, très volatiles.

En même temps que ce composé, il se forme aussi un peu du produit suivant, qu'on ne peut toutefois obtenir pur par ce procédé.

Bromoiodoforme $HCBr^2I$. — On peut obtenir ce corps à l'état pur en traitant à froid par le brome une solution d'iodoforme dans le tétrachlorure de carbone : $HCI^3 + Br = I + HCBrI^2$. Après avoir enlevé successivement l'iode, puis le solvant, on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans la ligroïne jusqu'à point de fusion constant. Il cristallise en lamelles jaunes, ayant l'odeur d'iodoforme et fusibles à 60°, et bout à 110° sous 25mm.

Il sera facile, avec ces produits et par l'action de l'iodure d'argent, d'obtenir les fluorures correspondants.

Enfin, je compte pouvoir me servir de tous ces produits pour obtenir, au moyen de l'arsenic amorphe (Note n° 49), les acides méthyl- et diméthylarsiniques une et deux fois substitués aux types :

$$XCH^2.AsO^3H^2, \quad (XCH^2)^2AsO^2H; \quad XYCH.AsO^3H^2, \quad (XYCH)^2.AsO^2H.$$

Composé d'addition du soufre et de l'iodoforme, et du soufre et du tétraiodoéthylène.

(*Comptes rendus*, t. CLXVI, p. .)

Si l'on fait cristalliser dans le sulfure de carbone un mélange de soufre et d'iodoforme, on obtient de magnifiques cristaux jaunes prismatiques qui, à l'analyse, correspondent à la formule $HCI^3.24S$. On remarquera que, le soufre possédant la formule moléculaire S^8 en solution, on pourra écrire cette formule : $HCI^3.3S^8$. Ce composé fond vers 97°. Il est totalement dissocié en solution, et la cryoscopie effectuée dans le bromure d'éthylène le prouve.

De même, le tétraiodoéthylène ou diiodoforme se combine avec le soufre, en solution dans le sulfure de carbone. Le produit obtenu, cristallisé en grandes tablettes jaunes losangées, fond à 106° et donne à l'analyse des chiffres correspondant à $I^2C:CI^2.4S^8$. L'union du soufre avec ces composés dépend donc, non pas de l'état de saturation de leur carbone, puisque l'iodoforme est un composé saturé, mais de l'attraction exercée par l'iode qu'ils contiennent sur l'ensemble de la molécule de soufre S^8.

V. — DÉRIVÉS ORGANIQUES DU PHOSPHORE.

On ne connaissait jusqu'ici, pour la préparation des acides monoalcoylphosphiniques, que la méthode d'Hofmann et celle de Guichard. Les acides diphosphiniques ne pouvaient être obtenus que par la seule méthode d'Hofmann, qui consiste à chauffer en tube scellé un mélange d'iodure de phosphonium, d'oxyde de zinc et d'un iodure alcoylé.

J'ai cherché, pour la préparation de ces substances, des méthodes moins dangereuses et permettant d'obtenir une plus forte quantité de produit. Ces recherches font le sujet des trois Notes suivantes, qui portent chacune sur un procédé original d'obtention de ces substances.

Action des solutions organomagnésiennes sur les dérivés halogénés du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine.

(En commun avec M. Billy.)

(*Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 597.)

Si l'on fait agir, à basse température, une solution éthérée de bromure de magnésium éthyle sur un excès de trichlorure de phosphore refroidi fortement par un mélange d'acétone et de neige carbonique, on obtient, après traitement des produits de la réaction, un mélange d'oxyde de triéthylphosphine et d'acides diéthyl- et monoéthylphosphiniques. On voit qu'ici, par l'emploi d'un excès notable de trichlorure, on parvient à ne faire entrer en réaction qu'un ou deux des atomes de chlore reliés au phosphore. Cette méthode est naturellement applicable aux solutions organomagnésiennes contenant d'autres radicaux, et fournit un moyen facile de préparation des acides phosphiniques que l'on obtient que très difficilement par la méthode d'Hofmann. Cette réaction est d'ailleurs susceptible d'extension, et nous l'avons appliquée aux dérivés halogénés de l'arsenic et de l'antimoine. On obtient ainsi des arsines et des stibines primaires, secondaires et tertiaires.

Action des dérivés halogénés des métalloïdes tri- et pentavalents sur les composés alcoylhalogénés.

(*Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 671.)

Crafts et Silva ont montré que le phosphore, chauffé à 180°, en tube scellé, avec l'iodure d'éthyle, fournit de l'iodure de tétraéthylphosphine. J'ai pensé po voir

limiter dans une certaine mesure la fixation des groupes alcoylés sur l'atome de phosphore, en employant des composés dans lesquels ce métalloïde est déjà relié à deux ou trois atomes d'halogène. Les expériences, exécutées avec l'iodure de phosphore P^2I^4, ou le chlorure PCl^3 ont montré qu'il en était ainsi, et qu'on obtenait, avec un bon rendement, des periodures de diéthyl- et monoéthylphosphines. Ces produits n'ont pas été isolés comme tels, mais transformés en produits plus faciles à séparer, c'est-à-dire en acides monoéthyl- et diéthylphosphiniques. La séparation de ces deux acides a été effectuée au moyen de sels de plomb : le monoéthylphosphinate de plomb étant insoluble dans l'eau, et le diéthylphosphinate soluble.

On peut obtenir les mêmes composés en opérant avec un bromure alcoylé et l'iodure de phosphore. Les expériences ont été faites avec les groupes méthyle et éthyle.

On a remarqué que, dans cette réaction, en employant l'iodure d'éthyle et le trichlorure de phosphore, il se forme une notable quantité de chlorure d'éthyle, provenant d'un échange d'halogènes suivant la réaction

$$PCl^3 + 3 I C^2H^5 = PI^3 + 3 C^2H^5Cl.$$

J'ai cherché à étendre cette réaction aux dérivés de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth.

Le chlorure d'arsenic ne réagit pas sur l'iodure d'éthyle, même à 200°.

Le chlorure d'antimoine fournit une très faible quantité de composé organométallique; la majeure partie du produit est de l'iodure d'antimoine qui se dépose en gros cristaux rouges. Il en est de même avec le chlorure de bismuth qui semble fournir exclusivement de l'iodure de bismuth.

Nouvelle méthode de préparation des dérivés organiques du phosphore.

(*Comptes rendus*, t. CXXXIX. p. 639.)

Les efforts faits en vue d'appliquer la réaction de Meyer aux dérivés du phosphore ont été vains. On a vu, dans une Note précédente, que l'acide phosphoreux, en solution alcaline, ne réagissait pas sur l'iodoforme que l'arsénite tribasique de soude attaque si rapidement : l'iodure de méthyle est de même sans action sur les phosphites et même les hypophosphites alcalins; l'excès d'alcali saponifie simplement l'iodure, sans formation d'un phosphinate.

Mais il existe une solution alcaline dans laquelle le phosphore se trouve à un état inconnu jusqu'ici, en tous cas sous forme peu oxydée : c'est la solution rouge brun que fournit le phosphore granulé avec une solution alcoolique de soude ou

de potasse, à 0°. Les essais effectués avec les iodures alcoylés agissant à froid sur cette solution ont été couronnés d'un plein succès. C'est ainsi que j'ai pu obtenir, avec l'iodure de méthyle, de la méthylphosphine primaire qui m'a fourni, par oxydation au permanganate, de l'acide méthylphosphineux, puis ensuite, par l'action de l'acide nitrique sur ce dernier, de l'acide méthylphosphinique. Les bromure et chlorure de méthyle agissent comme l'iodure; la réaction réussit aussi bien avec les dérivés halogénés éthylique, propylique, butylique et isoamylique. Avec ces derniers, j'ai obtenu aussi l'acide isoamylphosphinique, di-isoamylphosphinique, et un peu d'oxyde de tri-isoamylphosphine. J'ai observé, de plus, que le chloracétate de sodium réagissait aussi sur cette solution alcaline rouge de phosphore, et j'étudie actuellement les produits formés.

Cette réaction possède donc un caractère de généralité très accentué et permet d'espérer la découverte de nombreux dérivés organiques du phosphore.

VI. — DÉRIVÉS ORGANIQUES DE L'ARSENIC.

Sur l'acide glycéroarsénique.

(*Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 238.)

Ce travail a été fait en vue de corroborer les assertions de M. Pagel, qui avait décrit la préparation et les propriétés des glycéroarséniates de chaux et de fer, et les avait même fait expérimenter dans une clinique.

Les résultats obtenus par cet auteur étaient en contradiction avec les notions déjà fournies par Crafts et par Schiff sur des éthers analogues de l'acide arsénique, aussi ai-je repris l'étude de Pagel.

L'acide arsénique chauffé dans le vide avec la glycérine s'éthérifie en effet avec une extrême facilité jusqu'à former le composé $AsO\begin{cases}O-CH^2\\O-CH\\O-CH^2\end{cases}$; mais, aussitôt en contact avec l'eau, cet éther s'hydrolyse totalement et retourne au système primitif, acide arsénique et glycérine. La preuve en a été fournie par l'étude chimique d'abord, puis par cryoscopie des mélanges avant et après chauffage. Cette dernière détermination, d'ordre physique, a montré qu'il y avait identité cryoscopique complète entre le mélange acide-glycérine-eau primitif et le mélange anhydride glycéroarsénique-eau obtenu par dilution de la masse chauffée.

L'étude des échantillons de sels de chaux et de fer que j'ai pu me procurer dans le commerce a prouvé que ces produits étaient des arséniates impurs.

On en doit conclure que si les sels glycéroarséniques sont préparables par voie sèche, ils ne peuvent, par contre, se maintenir tels en présence de l'eau.

Alcoylation systématique de l'arsenic.

(*Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 925.)

La méthode que j'ai employée est une extension d'un procédé empirique de Meyer, qui donne naissance à l'acide méthylarsinique. Après avoir déterminé le mécanisme de la réaction de Meyer, j'ai songé à l'appliquer de façon à la rendre apte à la préparation de très nombreux composés.

On peut formuler comme suit la série des réactions effectuées :

(1) $$\underset{\text{As trivalent}}{\tfrac{1}{2}As^2O^3} + 3NaOH \rightarrow AsO^3Na^3 + ICH^3 = \underset{\text{As pentavalent}}{CH^3.As{\overset{\displaystyle\nearrow O}{\underset{\displaystyle\searrow ONa}{-ONa}}}} + NaI,$$

$$\underset{\text{As trivalent}}{CH^3.As = O} \longleftarrow \text{réduit} \longleftarrow$$

(2) $$\text{Oxyde de méthylarsine} + 2NaOH \rightarrow CH^3AsO^2Na^2 + ICH^3 = \underset{\text{As pentavalent}}{\frac{CH^3}{CH^3}\!>\!As\!\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow ONa\end{smallmatrix}} + NaI,$$

$$\underset{\text{As trivalent}}{[(CH^3)^2As] = O} \longleftarrow \text{réduit} \longleftarrow$$

(3) $$\text{Oxyde de cacodyle} + 2NaOH \rightarrow (CH^3)^2AsONa + ICH^3 = \underset{\text{As pentavalent}}{\begin{matrix}CH^3\searrow\\ CH^3-\\ CH^3\nearrow\end{matrix}\!As = O}.$$

J'ai montré, de plus, que le groupe CH^3 pouvait être remplacé par un autre groupe alcoylé, de sorte que cette méthode pouvait fournir tous les composés correspondant aux formules générales

$$R - AsO^3H^2,\quad \begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!>\!AsO^2H,\quad \begin{matrix}R\searrow\\ R'-\\ R''\nearrow\end{matrix}\!AsO.$$

La première application de ces réactions a été la synthèse de l'acide cacodylique, qui n'avait été jusqu'ici préparé que par la méthode de Bunzen.

Sur le méthylarsenic.

(*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1705.)

Ce singulier produit, dont la formule $(CH^3As)^4$ indique une condensation de 4^{at} d'arsenic méthylé, a été obtenu par réduction de l'acide méthylarsénique

au moyen de l'acide hypophosphoreux. C'est une huile jaune, distillable dans le vide, très oxydable à l'air, et qui se polymérise avec une excessive facilité sous l'influence d'une trace d'acide chlorhydrique. Le produit de polymérisation, brun noir $(CH^3As)^x$, ressemble beaucoup à de l'arsenic amorphe et avait été pris comme tel, par un chimiste qui l'avait obtenu au cours de recherches sur les réactions qualitatives de l'arrhénal.

Il est possible, en réduisant l'acide méthylarsinique en présence d'acide arsénieux, d'obtenir un mélange de méthylarsenic et d'arsenic non polymérisé sous la modification jaune, mais il a été impossible jusqu'ici de les séparer complètement.

Nouveau mode de formation des composés organiques de l'arsenic.

[Voir *Action des solutions organo-magnésiennes sur les dérivés halogénés du phosphore, arsenic et antimoine* (*Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 597).]

Le chlorure d'arsenic réagit à basse température sur les bromures alcoylmagnésiens en donnant surtout les produits trisubstitués R^3As. Il se forme, en même temps, une petite quantité de dérivés mono- et disubstitués.

Sur l'éthérification de l'anhydride arsénieux.

(*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 907.)

Ayant fait la remarque que l'anhydride arsénieux, non volatil avec la vapeur d'eau, passe au contraire facilement avec les vapeurs d'alcool méthylique ou éthylique, j'ai pensé que ce phénomène était dû à une éthérification et à la formation d'arsénite de méthyle ou d'éthyle.

Bien que Craft ait cru pouvoir affirmer que les alcools, chauffés avec l'anhydride arsénieux, ne se combinent pas avec celui-ci, on a prouvé dans ce travail que l'éthérification avait lieu, dans une proportion minime il est vrai, à cause de la réaction inverse de saponification par l'eau formée dans la réaction.

Mais si l'on opère de façon à enlever constamment celle-ci, soit en faisant passer les vapeurs d'alcool aqueux sur du carbure de calcium, soit, comme on peut le faire dans le cas de l'alcool amylique, en faisant passer l'eau dans les têtes de distillation pendant la chauffe, alors on obtient des rendements élevés en éther.

J'ai pu ainsi obtenir, facilement et avec d'excellents rendements, les éthers suivants : arsénite de méthyle, arsénite d'éthyle et, comme produits nouveaux : arsénite de propyle, bouillant à 217°; arsénite de butyle, bouillant à 263°; arsénite d'isobutyle, bouillant à 242°.

On peut aussi facilement obtenir les éthers des phénols. Ainsi l'on obtient avec un excellent rendement l'arsénite de phényle.

Le procédé d'éthérification d'un acide au moyen de l'alcool absolu est susceptible d'applications avec d'autres acides que l'anhydride arsénieux. Ainsi, en opérant avec l'acide succinique et avec l'acide oxalique, on obtient avec l'alcool éthylique d'excellents rendements en succinate et oxalate d'éthyle. On ne peut employer cette méthode avec l'alcool méthylique parce qu'il réagit à froid sur le carbure de calcium en donnant de l'acétylène et du méthylate de calcium.

J'ai pu étudier aussi l'action de la chaleur sur l'arsénite tri-amylique. On obtient, en surchauffant cet éther dans un appareil à distillation surmonté d'un rectificateur de Vigreux, une distillation abondante d'un mélange d'alcool amylique et d'aldéhyde valérique, tandis qu'il se forme un fort dépôt d'arsenic. La réaction a lieu suivant

$$2\,As(OC^5H^{11})^3 = 2\,As + 3\,C^5H^{10}O + 3\,C^5H^{11}OH.$$

Méthodes nouvelles de préparation de quelques dérivés organiques de l'arsenic.

(*Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1151.)

Cette étude a été faite en vue de trouver de faciles et rapides modes de passage entre les principaux dérivés méthylés de l'arsenic, en partant des acides méthylarsinique et cacodylique, que l'industrie fournit actuellement à prix modérés.

Les réactions ici décrites sont d'ailleurs applicables à tous les dérivés organométalliques de l'arsenic.

En partant de l'acide méthylarsinique, on obtient, avec des rendements à peu près quantitatifs, l'*iodure* CH^3AsI^2 par l'action du gaz sulfureux, en présence d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique. L'*oxyde* $CH^3.As:O$ est alors obtenu facilement par décomposition de l'iodure, en solution benzénique, au moyen du carbonate de sodium

1° $CH^3AsO^3Na^2 + SO^2 + 2\,KI + 2\,HCl = CH^3AsI^2 + SO^4Na^2 + 2\,KCl + H^2O$;
2° $CH^3AsI^2 + Na^2CO^3 = CH^3AsO + 2\,NaI + CO^2$.

Le *chlorure* CH^3AsCl^2 se forme lorsqu'on projette l'acide dans le trichlorure de phosphore

$$CH^3AsO^3H^2 + PCl^3 = PO^3H + HCl + CH^3AsCl^2.$$

Malheureusement, une réaction secondaire, faible il est vrai, introduit dans ce chlorure une petite proportion de chlorure d'arsenic formé d'après

$$CH^3AsO^3H^2 + 4\,HCl = CH^3Cl + AsCl^3 + 3\,H^2O.$$

En prenant comme point de départ l'acide cacodylique, on peut obtenir, par l'action du trichlorure de phosphore, le *chlorure de cacodyle*, d'après

$$2(CH^3)^2AsO^2H + 2PCl^3 : 2(CH^3)^2AsCl + HCl + PO^3H + POCl^3.$$

On ne peut séparer complètement l'oxychlorure de phosphore du chlorure de cacodyle par distillation fractionnée, mais en agitant le produit avec un peu d'eau l'oxychlorure de phosphore se dissout en laissant pur le chlorure de cacodyle. On peut encore faire agir sur l'acide cacodylique la quantité calculée d'acide hypophosphoreux suivant

$$3H^3PO^2 + 2(CH^3)^2AsO^2H + 2HCl = 3H^3PO^3 + H^2O + 2(CH^3)^2AsCl.$$

Le *cacodyle* est obtenu avec la plus grande facilité, en effectuant l'opération précédente avec un excès de réactif

$$4H^3PO^2 + 2(CH^3)^2AsO^2H = 4H^3PO^3 + (CH^3)^2As - As(CH^3)^2.$$

Enfin l'*iodure de tétraméthylarsonium* $(CH^3)^4AsI$ se forme en quantité théorique par la réaction

$$(CH^3)^2AsO^2H + 2ICH^3 + 2PO^2H^3 = (CH^3)^4AsI + 2PO^3H^3 + IH.$$

Cette réaction est comme une synthèse des précédentes, car elle repose sur la réduction de l'acide en cacodyle, d'abord. Par addition de CH^3I à celui-ci, il y a formation d'iodure d'arsonium et d'iodure de cacodyle. Ce dernier se trouve enfin transformé en cacodyle qui reproduit la précédente réaction jusqu'à complète transformation en iodure d'arsonium.

Action de l'arsenic amorphe sur quelques dérivés halogénés.

(*Comptes rendus*, t. CXLV, p. 808.)

L'arsenic amorphe réagit, en tube scellé, sur le tétrachlorure de carbone suivant

$$6CCl^4 + 2As = 2AsCl^3 + 3C^2Cl^6.$$

Il fournit, avec le chloroforme, un mélange de chlorure d'arsenic, de gaz HCl et de carbone amorphe suivant

$$3CHCl^3 + 2As = 2AsCl^3 + 3HCl + 3C.$$

Les iodures alcoylés réagissent très facilement sur ce métalloïde.

En particulier, l'iodure de méthyle est attaqué lentement à la température ordinaire, immédiatement vers 60°-100°, et fournit un mélange de $AsCH^3I^2$, $As(CH^3)^4I$, AsI^3 et un peu de $As(CH^3)^2I$.

L'iodoforme fournit, en présence d'un solvant tel que le benzène, et à l'ébullition, deux dérivés iodés suivant

$$3CHI^3 + 2As = CHI^2AsI^2 + (CHI^2)^2AsI.$$

Ces deux iodures, soumis à l'oxydation par l'acide nitrique, donnent naissance aux deux acides correspondants

$$CH^2I^2As = O(OH)^2 \quad \text{et} \quad (CHI^2)^2AsO(OH).$$

L'étude de ces acides a montré que leur stabilité en présence des alcalis, à chaud, est très faible. Il y a scission de la molécule et formation d'iodure de méthylène et d'un arséniate suivant

$$CHI^2AsO^3Na^2 + NaOH = CH^2I^2 + AsO^4Na^3$$

et

$$(CHI^2)^2AsO^2Na + 2NaOH = 2CH^2I^2 + AsO^4Na^3.$$

Action des alcalis sur les acides méthylarsèniques simples ou substitués.

(*Comptes rendus*, t. CXLVI, p. .)

On sait que, lorsqu'on traite par la soude fondante un acétate alcalin, il se forme du méthane suivant

$$CH^3.CO^2Na + NaOH = CO^3Na^2 + CH^4.$$

Une réaction absolument analogue a lieu avec la soude et les acides méthylarsiniques. Ainsi le méthylarsinate, chauffé avec un excès d'alcali, donne lieu à la réaction

$$CH^3AsO^3Na^2 + NaOH = CH^4 + AsO^4Na^3.$$

Le cacodylate de sodium est scindé en deux phases : 1° vers 180° :

$$(CH^3)^2AsO^2Na + NaOH = CH^3AsO^3Na^2 + CH^4;$$

et 2° à 260° :

$$CH^3AsO^3Na^2 + NaOH = CH^4 + AsO^4Na^3.$$

Les deux temps de décomposition sont assez distincts pour qu'on puisse, après le premier temps, retirer de la masse fondue 86 pour 100 de methylarsinate.

La stabilité des acides acétiques substitués est bien moins grande vis-à-vis des alcalis : ainsi l'acide tri-iodoacétique est décomposé par la soude diluée d'après

$$CI^3.CO^2Na + NaOH = HCI^3 + CO^3Na^2.$$

Il en est de même avec les acides iodométhylarsiniques, comme on l'a vu dans la Note précédente. Cette réaction explique d'une façon inattendue le fait curieux de la réduction, à la température du bain-marie, de l'iodoforme par une solution alcaline d'arsénite de sodium.

En effet, il se forme d'abord, par une réaction analogue à celle de la formation du méthylarsinate, un sel organo-métallique, qui est immédiatement décomposé, au moment même de sa formation, par l'alcali en excès :

1° $$HCI^3 + AsO^3Na^3 = CHI^2AsO^3Na^2 + NaI;$$

2° $$CHI^2AsO^3Na^2 + NaOH = CH^2I^2 + AsO^4Na^3.$$

Dans un autre ordre d'idées, on peut comparer cette décomposition des acides arsiniques avec celle des hypophosphites et des phosphites par les alcalis : le ou les H reliés au phosphore sont mis en liberté avec formation de phosphate. Les schémas de réaction sont absolument semblables à ceux que nous avons vus pour les acides cacodylique et méthylarsinique; notons que l'analogie est complète en ce sens que la réaction peut être effectuée en deux phases :

1° $$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!P\!\begin{matrix}/\!\!/O\\ \backslash ONa\end{matrix} + NaOH = H - P\!\begin{matrix}/\!\!/O\\ -ONa\\ \backslash ONa\end{matrix} + H^2;$$

2° $$HP\!\begin{matrix}/\!\!/O\\ -ONa\\ \backslash ONa\end{matrix} + NaOH = H^2 + P\!\begin{matrix}/\!\!/O\\ -ONa\\ \backslash ONa\\ ONa\end{matrix}.$$

DÉRIVÉS ORGANIQUES DE L'ANTIMOINE.

(*Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 597.)

Iodure d'éthylstibine $C^2H^5SbI^2$. — Ce composé, seul représentant actuel des dérivés monoalcoylés de l'antimoine, a été obtenu au moyen du bromure d'éthylmagnésium et du chlorure d'antimoine. Il se présente en belles aiguilles aplaties, jaune d'or, et se dissocie en présence d'eau en fournissant l'*oxyde d'éthylstibine*.

APPAREILS.

I. — Simplification de l'appareil Le Bel et Henninger.

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II, p. 66.)

Les petits siphons latéraux de cet appareil bien connu sont susceptibles de s'obstruer facilement et sont difficiles à laver.

J'ai eu l'idée de les remplacer par des tubes intérieurs surmontés d'une boule creuse, ouverte en haut, et remplaçant les petits plateaux de fil de platine.

II. — Régulateur de vide pour distillation sous pression réduite.

(*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. XIX, p. 731.)

Il est toujours très difficile, dans les laboratoires de recherches, et lorsqu'on fait le vide avec la trompe à eau, de maintenir constante la pression pendant la durée de la distillation.

Cette difficulté augmente encore lorsqu'on veut l'effectuer à une pression déterminée à l'avance. L'appareil que j'ai décrit, et qui est construit par M. Berlemont, permet d'opérer à une pression déterminée et constante. Il se compose d'une enceinte séparée en deux parties par un diaphragme de caoutchouc. L'une d'entre elles communique avec la trompe et les appareils, l'autre peut être reliée à la première ou être close au moyen d'un robinet. Lorsqu'on atteint le vide désiré, on ferme ce robinet, et, comme la trompe continue à faire le vide dans l'autre partie de l'appareil, la membrane de caoutchouc qui sépare les deux enceintes se gonfle sous l'influence de l'excès de pression de l'espace clos et, par un jeu de levier, actionne une petite rentrée d'air jusqu'à ce que l'égalité de pression soit rétablie entre les deux enceintes.

On peut, au moyen de cet appareil, obtenir des pressions sensiblement constantes, car les différences, causées par la pression variable de l'eau dans la trompe, atteignent dans les appareils 1^{mm} de mercure, et ceci pour des pressions variant entre 15^{mm} et 200^{mm} de mercure.

LISTE CHRONOLOGIQUE

DES PUBLICATIONS FAITES PAR V. AUGER.

1886. 1. Action de l'aldéhyde œnanthylique et du chlorure d'œnanthoyle sur la diméthylaniline, en présence du chlorure de zinc (*Dissertation de doctorat*, Bâle, janvier 1886, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVII, p. 42).

1887. 2. Contribution à l'étude des chlorures d'acides bibasiques (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 323).

1888. 3. Action du pentachlorure de phosphore sur l'acide malonique (en commun avec M. Béhal) (*Bulletin de la Société chimique*, t. L, p. 594).

4. Préparation des acides mono- et dibromosucciniques (*Bulletin de la Société chimique*, t. L, p. 594 et 658).

5. Préparation du chlorure de malonyle pur (en commun avec M. Béhal) (*Bulletin de la Société chimique*, t. L, p. 594).

6. Préparation du chlorure de thionyle (*Bulletin de la Société chimique*, t. L, p. 594).

1889. 7. Nouvelle méthode de préparation du chlorure d'acétyle et de l'acide monochloracétique (en commun avec M. Béhal) (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II, p. 144).

8. Simplification de l'appareil Le Bel et Henninger (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II, p. 66).

9. Action du chlorure de malonyle sur le zinc-méthyle (en commun avec M. Béhal) (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II, p. 641).

10. Décomposition spontanée de l'hydrure de cuivre (en commun avec M. Béhal) (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II, p. 786).

11. Sur une nouvelle classe de dicétones (en commun avec M. Béhal) (*Comptes rendus*, t. CIX, p. 970).

1890. 12. Action du chlorure d'éthylmalonyle sur l'éthylbenzène en présence du chlorure d'aluminium (en commun avec M. Béhal) (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. III, p. 161).

1890. 13. Contribution à l'étude des chlorures d'acides bibasiques (*Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. XXII, p. 289).

14. Constitution du diéthylbenzène (en commun avec M. Béhal) (*Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. III, p. 224).

1891. 15. Action du chlorure d'éthylmalonyle sur les carbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium (en commun avec M. Béhal) (*Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. VI, p. 129 et 210).

16. Obtention d'acides β-cétoniques de la série aromatique (en commun avec M. Béhal) (*Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. VI, p. 211 et 355).

17. Nitration de l'α-naphtylamine et de l'acétyl-α-naphtalide (*Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. VII, p. 18).

1892. 18. Sur les produits de l'action du chlorure de malonyle et de ses homologues sur les carbures benzéniques (en commun avec M. Béhal) (*Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. VII, p. 355 et 402).

1893. 19. Sur quelques β-dicétones symétriques de la série aromatique (en commun avec M. Béhal) (*Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. IX, p. 562 et 696).

1895. 20. Préparation de la vanilline à partir du méthylène-eugénol (en commun avec M. de Boissieu) (*Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. XIII, p. 519).

1898. 21. Formation du trithiométhanal dans la préparation de l'acide formique anhydre au moyen du formiate de plomb (*Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. XIX, p. 131).

22. Régulateur de vide pour distillation sous pression réduite (*Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. XIX, p. 731).

1899. 23. Nouveau mode de préparation du glycocolle (*Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. XXI, p. 5).

24. Sur l'éther oxyde de benzhydrol (*Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. XXI, p. 452).

25. Sur les résines benzylénes (*Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. XXI, p. 562).

1900. 26. Sur un nouveau mode de préparation des nitrométhanes (*Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. XXIII, p. 333).

27. Action de l'arsénite de sodium et du phosphite de sodium sur l'iodoforme (*Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. XXIII, p. 577).

1901. 28. Sur les phosphates manganiques (*Comptes rendus,* t. CXXXIII, p. 94).

1902. 29. Sur l'acide glycéroarsénique (*Comptes rendus,* t. CXXXIV, p. 238).

30. Sur l'anhydride arsénique et ses hydrates (*Comptes rendus,* t. CXXXIV, p. 1059).

1902. 31. Formation du méthylthioarsinate de sodium (*Bulletin de la Société chimique* 3e série, t. XXXIII, p. 578).

1903. 32. Contribution à l'étude des thioacides (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p, 555).

33. Sur l'acide pyrophosphoreux (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 814).

34. Alcoylation systématique de l'arsenic (*Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 925).

1904. 35. Sur les manganimanganates alcalino-terreux (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 500).

36. Sur le méthylarsenic (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1705).

37. Introduction d'un groupe acylé dans les amines possédant un noyau aromatique (*Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 229).

38. Action des solutions organo-magnésiennes sur les dérivées halogénés du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine (en commun avec M. Billy) (*Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 597).

39. Action des dérivés halogénés tri- et pentavalents sur les composés alcoylhalogénés (*Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 671).

40. Nouvelle méthode de préparation des dérivés organiques du phosphore (*Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 639).

41. Sur l'acide thioformique (*Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 798).

1905. 42. Sur l'acide acétyl-lactique (*Comptes rendus*, t. CXL, p. 938).

43. Méthodes nouvelles de préparation de quelques dérivés organiques de l'arsenic (*Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1151).

44. Décomposition du sulfate de cuivre par l'alcool méthylique (*Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1272).

45. Éthérification de l'acide arsénieux par les alcools (*Comptes rendus*, t. CXLIII, p. 907).

1907. 46. Sur le cuprométaphosphate (*Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 199).

47. Théorie de la formation du verre d'aventurine au cuivre (*Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 422).

48. Solution colloïdale d'arsenic (*Comptes rendus*, t. CXLV, p. 718).

49. Action de l'arsenic amorphe sur les dérivés alcoylhalogénés (*Comptes rendus*, t. CXLV, p. 808).

50. Sur la préparation des cyanures de méthyle et d'éthyle (*Comptes rendus*, t. CXLV, p. 1287).

1908. 51. Action des alcalis sur les acides méthylarsiniques simples ou substitués (*Comptes rendus*, t. CXLVI, p.).

1908. 52. Composés d'addition du soufre avec l'iodoforme et avec le tétraiodo-éthylène (*Comptes rendus*, t. CXLVI, p.).

53. Sur quelques nouveaux dérivés trihalogénés du méthane (*Comptes rendus*, t. CXLVI, p.).

PUBLICATIONS.

Conférences faites au laboratoire de M. Friedel et publiées, en partie, dans le *Bulletin des Sciences physiques :*

Migrations moléculaires;

Sur les chlorures d'acides bibasiques;

Classification naturelle des éléments;

Sur les groupes chromophore et chromogène.

Conférence faite à la Société chimique et publiée dans son *Bulletin*.

Divers articles fournis au Dictionnaire de Chimie pure et appliquée, entre autres les articles *Diazoïque, Gaïacol, Soufre, Phosphines, Pyrazols, Imidazols.*

L'article *Soufre* du *Traité de Chimie minérale* de M. Moissan.

TITRES.

1886. Docteur en Philosophie de l'Université de Bâle.

1888-1889. Professeur de Chimie à l'Union française de la Jeunesse.

1890. Docteur ès Sciences.

1893-1895. Chef de laboratoire à l'Usine de matières colorantes Poirrier, à Saint-Denis.

1895-1897. Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

1896. Lauréat de l'Académie des Sciences (partie du prix Jecker).

1897. Chef de travaux de seconde année à l'Enseignement de Chimie appliquée. Faculté des Sciences de Paris.

1898. Chef de travaux de troisième année.

1901. Vice-Président de la Société chimique.

1903. Président de la Société chimique.